

01.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

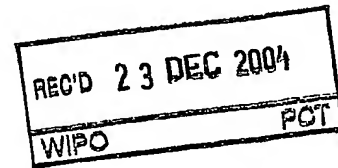
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月    3 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 0 5 0 1 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 4 0 5 0 1 6 ]

出 願 人            松下電器産業株式会社  
Applicant(s):

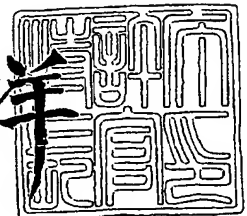


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



BEST AVAILABLE COF Y

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2033750207  
【提出日】 平成15年12月 3日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C01B 3/58  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 脇田 英延  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 可児 幸宗  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 藤原 誠二  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 田口 清  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 鵜飼 邦弘  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005821  
    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100092794  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 松田 正道  
    【電話番号】 06-6397-2840  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 009896  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9006027

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

炭化水素を含む燃料と水から一酸化炭素を含有する水素リッチガスを生成する水蒸気改質部と、前記水素リッチガス中の一酸化炭素と水から水素と二酸化炭素を生成するシフト反応部と、前記シフト反応部にて、除去されなかった前記水素リッチガス中の一酸化炭素をより低減するための一酸化炭素除去部とを有する水素生成器と、

前記水素生成器から供給される前記水素リッチガスと酸化剤ガスによって発電を行う燃料電池と、

前記燃料の流通方向を基準として、(1) 前記水蒸気改質部の上流、又は(2) 前記シフト反応部と前記一酸化炭素除去部の間、又は(3) 前記一酸化炭素除去部と前記燃料電池の間の少なくとも1箇所に空気を供給する空気供給部と、

前記空気に含まれる不純物を除去する不純物除去手段とを備えた燃料電池発電システム

。

**【請求項 2】**

前記不純物除去手段は、硫化水素の吸着剤若しくは吸収剤を有している請求項 1 記載の燃料電池発電システム。

**【請求項 3】**

前記不純物除去手段は、硫黄酸化物の吸着剤若しくは吸収剤を有している請求項 1 又は 2 記載の燃料電池発電システム。

**【請求項 4】**

前記不純物除去手段は、触媒燃焼部を有している請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の燃料電池発電システム。

**【請求項 5】**

前記空気の流通方向を基準とすると、

前記不純物除去手段は、前記硫黄酸化物の吸着剤若しくは吸収剤の上流に、触媒燃焼部をさらに有する請求項 3 記載の燃料電池発電システム。

**【請求項 6】**

前記触媒燃焼部は、前記水素生成器と熱交換可能な位置、又は前記水素生成器の加熱に使用された燃焼排ガスと熱交換可能な位置に配置されている請求項 4 又は 5 に記載の燃料電池発電システム。

**【請求項 7】**

前記硫黄酸化物の吸着剤若しくは吸収剤は、前記水素生成器と熱交換可能な位置、又は前記水素生成器の加熱に使用された燃焼排ガスと熱交換可能な位置に配置されている請求項 3 又は 5 に記載の燃料電池発電システム。

**【請求項 8】**

前記触媒燃焼部は、前記硫黄酸化物の吸着剤若しくは吸収剤と兼ねられ、貴金属とアルカリ土類金属を含む触媒を有しており、前記水素生成器と熱交換可能な位置、又は前記水素生成器の加熱に使用された燃焼排ガスと熱交換可能な位置に配置されている請求項 5 記載の燃料電池発電システム。

【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池発電システム

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池発電システムに関する。さらに詳しくは、炭化水素を含む燃料と水を触媒に流通させ一酸化炭素を含有する水素リッチガスを発生させる水素生成器を有する燃料電池発電システムにおいて、水素生成器もしくはアノードに流通させる空気に含まれる不純物除去に関するものである。

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池（以下PEFCと呼ぶ。）は、酸素と水素から発電される。固体高分子型燃料電池のカソードに送られる空気中の不純物は、電圧低下を引き起こすため、有機溶剤などの不純物を除去する触媒燃焼器などが提案されてきた（例えば、特許文献1参照）。

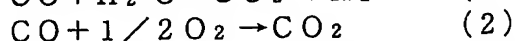
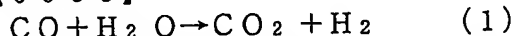
【0003】

水素の工業的製造法としては水の電気分解などがあり、その他には炭化水素ガスの水蒸気改質法、部分酸化法、両者を組み合わせたオートサーマル法などがある。これらの改質法では、メタン、エタン、プロパン、ブタン、都市ガス、LPガス、その他の炭化水素ガス（二種類以上の炭化水素の混合ガスを含む）を改質して水素リッチガスを生成させるが、いずれの場合にも改質装置が用いられる。PEFCに供給する燃料水素中の一酸化炭素（以下COと呼ぶ。）含有量は50ppm（容量、以下同じ）程度が限度であり、これを越えると電池性能が著しく劣化するので、COはPEFCへ導入する前に出来る限り除去する必要がある。

【0004】

又、水蒸気改質において生成する水蒸気改質ガス中には未反応のメタン、未反応の水蒸気、炭酸ガスのほか、COが副生し、改質器の性能にもよるが、通常、8～15%（容量、以下同じ）程度含まれている。このため改質ガスは、この副生COを除去するためにシフト反応部へ導入される。シフト反応部ではシフト反応（1）によりCOが炭酸ガスと水素に変えられる。シフト反応部を経て得られる改質ガスについても、COは完全には除去されず、微量のCOが含まれている。このため、空気等の酸化剤ガスを添加し、CO選択酸化部において、CO選択酸化反応（2）により、COを50ppm以下、好ましくは10ppm以下に低減させる。こうして生成された水素リッチガスがPEFCのアノードに供給される。しかし、負荷が変化する場合など、CO濃度が上昇する場合に備えて、アノードにさらに空気を供給し、アノード電極触媒のCO被毒を抑制するエアブリージングが行われることも多い。

【0005】



又、家庭用燃料電池では、効率を向上させるため、電力の消費量が少ないときは機器を停止させることが望ましい。このとき、系内に燃料や水素が残留したままでは、安全上の問題があるため、不燃性ガスでパージさせる必要がある。しかし、家庭用燃料電池では、N<sub>2</sub>ボンベなどを常設することが困難であるため、水素生成器、アノード流路を水蒸気パージしてから水蒸気が凝縮しない温度域で空気パージを行う方法などが提案されている。

【特許文献1】特開2000-277139号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

カソード以外で、水素生成器内の触媒、電極触媒に空気が送られる部分としては、アノードエアブリージング用空気、選択酸化用空気、システム停止時のパージ用空気が挙げられる。

## 【0007】

これらにおいて用いられる空気は、カソード空気に比べて少なく、例えば1kWの燃料電池の場合、カソード空気量は $65\text{ Nl/min}$ （以下 $0^\circ\text{C}$ 、 $1\text{ atm}$ 換算の値をこのように記す）であるのに対し、アノードエアブリージング用空気、選択酸化用空気、システム停止時のパージ用空気はそれぞれ、 $0.3\text{ Nl/min}$ 、 $0.5\text{ Nl/min}$ 、 $100\text{ Nl/回}$ といったオーダーである。

## 【0008】

また、これらの空気中に含まれる不純物成分としては、硫黄酸化物、硫化水素、窒素酸化物、アンモニアなどの無機ガスと、アミン、脂肪酸、芳香族化合物、アルデヒドなどの有機ガスが挙げられる。これらのガスの濃度は数十ppm～数ppbである。

## 【0009】

また、エアブリージング時にアノードで起こる反応、およびCO選択酸化部で起こる反応は酸化反応であるため、アセトアルデヒドなど容易に燃焼される物質の場合影響は少ない。また、触媒動作温度はそれぞれ、水蒸気改質触媒、シフト触媒、選択酸化触媒は、それぞれ約 $700^\circ\text{C}$ 、約 $300^\circ\text{C}$ 、約 $150^\circ\text{C}$ と、カソード電極触媒動作温度（ $70-80^\circ\text{C}$ ）に比べて高く、被毒物質がきても脱着しやすい。

## 【0010】

しかし、硫黄酸化物や硫化水素のような永久被毒物質がきた場合、触媒の活性点は覆われ、数万時間といった長期間の曝露を受けると、最終的に特性低下となって現れる。

## 【0011】

ここで、貴金属触媒への永久被毒を考えた場合、被毒物質が貴金属露出表面の数十分の1から $1/2$ 程度を覆うと顕著な被毒を及ぼすといわれている。1kW級燃料電池では、アノード触媒で用いられるPt、Ruはそれぞれ $0.02\text{ mol}$ 程度であり、 $0.5\text{ ppm}$ の硫化水素を含む空気を $0.3\text{ Nl/min}$ でエアブリージングとして送ると、数千～数万時間で触媒に影響を及ぼす蓄積量となる。

## 【0012】

又、選択酸化反応の場合、1kW級燃料電池で、数千ppmのCOを含むガス进行处理することを考えると、 $0.5\text{ Nl/min}$ の空気を送る必要があり、 $\text{Ru } 6\text{ g/l}$ のハニカムを $200\text{ cc}$ 用いた場合、 $0.5\text{ ppm}$ の硫化水素を含む空気が送られると数百から数千時間で触媒に影響を及ぼす蓄積量となる。

## 【0013】

又、水素生成器パージ用空気を水蒸気改質反応部の入り口から空気を送り込む場合では、水蒸気改質触媒であるRu触媒が最も顕著な影響を受ける。 $2\text{ wt\%}$ のRu/アルミナ触媒を $300\text{ g}$ 用いる場合を考えると、Ru量は $0.06\text{ mol}$ となり、 $0.5\text{ ppm}$ の硫化水素を含む空気が一回のパージで $100\text{ Nl}$ 送られると、数百から数千回のパージで触媒に影響を及ぼす蓄積量となる。毎日起動停止を行うと10年で $3650$ 回起動停止を行うことになるので、長期的な使用の場合この影響は無視できない。

## 【0014】

ここでは、硫化水素について述べたが、硫化水素の場合、火山地域や温泉地域でのみ、空气中濃度は $0.05-10\text{ ppm}$ になりうる。しかし、硫黄酸化物は貴金属触媒上で水素が存在する還元雰囲気下では容易に硫化水素に変換されるため、触媒種とガス雰囲気によっては硫黄酸化物の影響も硫化水素と等しくなる場合がある。ちなみに、硫黄酸化物の濃度は環境基準は $0.04\text{ ppm}$ であるため、交通量の多い道路近辺に設置された燃料電池の場合、長期的には影響を及ぼす可能性がある。

## 【0015】

又、塗料などに含まれる有機物であるトルエンなどは難燃性であり、貴金属触媒を用いても $200^\circ\text{C}$ まではほとんど酸化分解しないため、アノード電極触媒や選択酸化触媒が動作する温度では触媒上に残留し、被毒物質として作用する。悪臭防止法におけるトルエンの規制基準は第一種地域では $10\text{ ppm}$ であり、塗料の臭気が常時漂うような場所では、その影響は大きい。同様に、難燃性の有機物質（アミン、脂肪酸を含む）が常時存在

する場合、触媒被毒の要因となる。尚、窒素酸化物の触媒に及ぼす影響は、可逆的であり、窒素酸化物が触媒上にきても、脱着し易いため、触媒上に残留することはなく、影響は少ない。

#### 【0016】

上記従来の課題を考慮し、本発明の目的は、供給される空気中の被毒物質を除去することにより、安定した動作をより長期間にわたり維持することが可能な燃料電池システムを提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0017】

上記の目的を達成するために、第1の本発明は、炭化水素を含む燃料と水から一酸化炭素を含有する水素リッチガスを生成する水蒸気改質部と、前記水素リッチガス中の一酸化炭素と水から水素と二酸化炭素を生成するシフト反応部と、前記シフト反応部にて、除去されなかった前記水素リッチガス中の一酸化炭素をより低減するための一酸化炭素除去部とを有する水素生成器と、

前記水素生成器から供給される前記水素リッチガスと酸化剤ガスによって発電を行う燃料電池と、

前記燃料の流通方向を基準として、(1) 前記水蒸気改質部の上流、又は(2) 前記シフト反応部と前記一酸化炭素除去部の間、又は(3) 前記一酸化炭素除去部と前記燃料電池の間の少なくとも1箇所に空気を供給する空気供給部と、

前記空気に含まれる不純物を除去する不純物除去手段とを備えた燃料電池発電システムである。

#### 【0018】

又、第2の本発明は、前記不純物除去手段は、硫化水素の吸着剤若しくは吸収剤を有している第1の本発明の燃料電池発電システムである。

#### 【0019】

又、第3の本発明は、前記不純物除去手段は、硫黄酸化物の吸着剤若しくは吸収剤を有している第1又は第2の本発明の燃料電池発電システムである。

#### 【0020】

又、第4の本発明は、前記不純物除去手段は、触媒燃焼部を有している第1～3のいずれかの本発明の燃料電池発電システムである。

#### 【0021】

又、第5の本発明は、前記空気の流通方向を基準とすると、

前記不純物除去手段は、前記硫黄酸化物の吸着剤若しくは吸収剤の上流に、触媒燃焼部をさらに有する第3の本発明の燃料電池発電システムである。

#### 【0022】

又、第6の本発明は、前記触媒燃焼部は、前記水素生成器と熱交換可能な位置、又は前記水素生成器の加熱に使用された燃焼排ガスと熱交換可能な位置に配置されている第4又は第5の本発明の燃料電池発電システムである。

#### 【0023】

又、第7の本発明は、前記硫黄酸化物の吸着剤若しくは吸収剤は、前記水素生成器と熱交換可能な位置、又は前記水素生成器の加熱に使用された燃焼排ガスと熱交換可能な位置に配置されている第3又は第5の本発明の燃料電池発電システムである。

#### 【0024】

又、第8の本発明は、前記触媒燃焼部は、前記硫黄酸化物の吸着剤若しくは吸収剤と兼ねられ、貴金属とアルカリ土類金属を含む触媒を有しており、前記水素生成器と熱交換可能な位置、又は前記水素生成器の加熱に使用された燃焼排ガスと熱交換可能な位置に配置されている第5の本発明の燃料電池発電システムである。

#### 【発明の効果】

#### 【0025】

本発明により、安定した動作をより長期間にわたり維持することが可能な燃料電池シス

テムを提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しながら説明する。

【0027】

(実施の形態1)

図1は、本発明の実施の形態1における燃料電池システムの概略構成図である。図1に示す様に、本実施の形態1における燃料電池システムは、水素リッチガスを生成する水素生成器20を備えている。この水素生成器20は、炭化水素を含む燃料ガスと水から一酸化炭素を含有する水素リッチガスを生成する、Ru/アルミナ触媒を充填した水蒸気改質反応部1を備えている。又、ガスの流通方向を基準として、水素生成器20は水蒸気改質反応部1の下流側に耐酸化性の水性ガスシフト反応触媒であるPt/CeZrO<sub>x</sub>触媒を充填したシフト反応部2を備えている。このシフト反応部2では、水蒸気改質反応部1で副生されるCOの低減を行う。更に、水素生成器20はシフト反応部2の下流側に、Ru/アルミナ触媒を充填したCO選択酸化反応部3を備えている。このCO選択酸化反応部3ではシフト反応部2にて除去しきれなかったCOを更に低減する。

【0028】

又、CO選択酸化反応部3の下流側にはCOの低減された水素リッチガスをアノードガスとして発電を行う、本発明の燃料電池の一例である固体高分子型燃料電池4が設置されている。燃料電池アノード触媒としては、例えばPt-Ru/C触媒が挙げられる。又、本実施の形態1の燃料電池システムは、固体高分子型燃料電池4のカソード側に不純物を除去した空気を供給するためのカソード用空気供給部10を備えている。

【0029】

又、水蒸気改質部1の上流側には、燃料電池システムの停止時に空気を供給するための、パージ用空気供給部6が設置されている。又、シフト反応部2とCO選択酸化反応部3の間に、CO選択酸化反応部3へ空気を供給するためのCO選択酸化用空気供給部8が設置されている。又、CO選択酸化反応部3と固体高分子型燃料電池4の間には、アノードエアブリージング用空気供給部9が設置されている。

【0030】

又、本実施の形態1の燃料電池システムは、これらパージ用空気供給部6、CO選択酸化用空気供給部8、及びアノードエアブリージング用空気供給部9に供給する空気に含まれる硫化水素を除去するための硫化水素吸収部5を備えている。この空気の流通方向を基準として、硫化水素吸収部5の下流側には空気を加熱するための熱交換部11がCO選択酸化反応部3と熱交換可能に接触し設置されている。この熱交換部11の下流側には、Pt/アルミナ触媒を有する触媒燃焼部12がシフト反応部2と熱交換可能に接触し設置されている。又、この触媒燃焼部12の下流側には、酸化カルシウムを有する硫黄酸化物吸収部13がシフト反応部2と熱交換可能に設置されている。この硫黄酸化物吸収部13から、パージ用空気供給部6、CO選択酸化用空気供給部8、及びアノードエアブリージング用空気供給部9へと空気が供給される。又、パージ用空気供給部6と硫黄酸化物吸収部13の間には、バルブ7が設置されている。

【0031】

上記構成の本実施の形態1における燃料電池システムの動作について以下に述べる。

【0032】

図1において、燃料中の硫黄成分を吸着除去する吸着剤を経た燃料が水と混合され、加熱されて、水蒸気改質反応部1に導入される。水蒸気改質触媒の温度は燃料にもよるが、都市ガスの場合、水蒸気改質触媒出口直後の温度は650℃程度に保たれる。この水蒸気改質反応部1で生成された水素リッチガスは、シフト反応部2及びCO選択酸化反応部3を通過する。これにより、水蒸気改質反応部1で副生されるCOが低減されることになる。この水素リッチガスが、アノードガスとして固体高分子型燃料電池4へ供給される。

【0033】

一方、空気は硫化水素吸収部 5 を通過した後、CO 選択酸化反応部 3 と接触した熱交換部 11 で加熱される。

#### 【0034】

次に、定常運転時 250℃ に保たれた触媒燃焼部 12 を経由した後、300℃ に保持された硫黄酸化物吸収部 13 を経る。触媒燃焼部 12 および硫黄酸化物吸収部 13 は、シフト反応部 2 と接しており加熱されている。尚、硫化水素吸収部 5 がなくても、Pt/アルミナ触媒上で硫化水素は硫黄酸化物に酸化され、硫黄酸化物吸収部 13 で吸収されるが、硫化水素のうちの一部は Pt/アルミナ上に残るため、硫化水素吸収部 5 で予め除去することが望ましい。

#### 【0035】

次に、硫黄酸化物吸収部 13 を通過した空気は、CO 選択酸化用空気供給部 8、アノードエアーブリージング用空気供給部 9 を通じて、CO 選択酸化反応部 3、固体高分子型燃料電池 4 のアノード極にそれぞれ送られる。ここでの供給量は一例を挙げるとそれぞれ 0.5 Nl/min、0.3 Nl/min である。尚、硫黄酸化物吸収部 13 を通過した空気をカソード用空気供給部 10 へ供給しカソード用空気として利用してもよい。

#### 【0036】

又、燃料電池停止時にシステム内に水素や都市ガスなどの可燃ガスが残留すると危険であるため、系内を空気パージする必要がある。本実施の形態 1 では、停止時に水蒸気改質触媒の Ru が酸化しない温度まで装置を冷却した後、バルブ 7 を開ける。

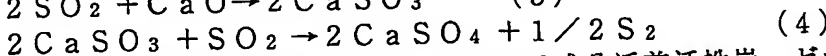
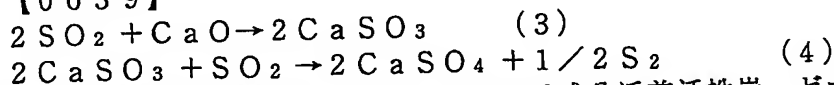
#### 【0037】

硫黄酸化物吸収部 13 を通過した空気をパージ用空気供給部 6 を通じて、水蒸気改質反応部 1 に供給し、シフト反応部 2、CO 選択酸化反応部 3、固体高分子型燃料電池 4 へと順に空気で置換していく。ここで置換する空気量としては、例えば 10 Nl/min で 10 分間である。

#### 【0038】

上述した硫黄酸化物吸収部 13 の硫黄酸化物の吸着剤、吸収剤としては、アルカリ土類金属酸化物、Mn、Co、Fe、Cu、Zr などの遷移金属酸化物、Ce などの希土類金属酸化物を用いることが望ましい。また、吸収剤によっては、加熱して用いることが望ましい。例えば、CaO の場合、300-600℃ で硫黄酸化物は以下の (3) (4) のメカニズムで吸収される。

#### 【0039】



また、硫黄酸化物吸収剤としては、アルカリ成分添着活性炭、ゼオライトなどを用いてもよい。

#### 【0040】

又、上述した硫化水素吸収部 5 の硫化水素吸着剤としては、MS4A などのゼオライト、アルカリ成分添着活性炭などが挙げられる。

#### 【0041】

また、触媒燃焼部 12 の有機化合物を燃焼させる触媒としては、Pt/アルミナなどを挙げることができる。さらに、耐硫黄被毒性を有する Pt-Rh 系触媒を用いることが望ましい。これらの耐硫黄被毒性を有しかつ酸化活性の高い燃焼触媒を用いることにより、硫化水素を硫黄酸化物に変換することができるため、硫化水素吸収部 5 を省略することも可能である。なお、メンテナンスフリーの観点から、有機化合物は触媒燃焼で燃焼させることが望ましいが、活性炭フィルターなどで吸着除去してもよい。

#### 【0042】

##### (実施の形態 2)

図 2 は、本発明の実施の形態 2 における燃料電池システムの概略構成を示す説明図である。図 2 に示すように、触媒燃焼部 14 が、硫黄酸化物吸収機能を有している点以外は、実施の形態 1 と同じである。従って、図 2 には図



1 と同一部または相当部には同一符号を付し、詳細な説明は省略し、異なる点を中心に説明を行う。

#### 【0043】

本実施の形態 2 の燃料電池システムの触媒燃焼部 14 は、アルミナに酸化バリウムと白金を担持したペレット触媒である。この触媒燃焼部 14 が実施の形態 1 における触媒燃焼部 12 及び硫黄酸化物吸収部 13 に相当する。加熱された貴金属上で、二酸化硫黄や硫化水素は酸化され、三酸化硫黄となり、貴金属近傍に存在する酸化バリウムに吸収される。ここでは、酸化バリウムを一例として挙げたが、酸化カルシウムなどの他のアルカリ土類金属酸化物を用いてもよい。

#### 【0044】

また、貴金属触媒はトルエンなどの有機硫黄化合物を比較的低温で燃焼でき、これにより、有機化合物、硫黄酸化物、硫化水素を効果的に除去できる。

#### 【0045】

尚、本発明の一酸化炭素除去部は、実施の形態 1、2 では CO 選択酸化反応部 3 に相当するが、CO 選択酸化反応ではなくメタン化反応によって一酸化炭素を除去してもよく、又メタン化反応及び CO 選択酸化反応を併用して CO を低減させても良く、要するにシフト反応部から供給される水素リッチガス中の一酸化炭素を、より低減出来さえすれば良い。尚、一酸化炭素除去部としてメタン化反応のみ用いた場合は、CO 選択酸化用空気供給部を設ける必要はない。

#### 【0046】

又、本発明の不純物除去部は、実施の形態 1 では硫化水素吸収部 5、熱交換部 11、触媒燃焼部 12、及び硫黄酸化物吸収部 13 に相当し、実施の形態 2 では硫化水素吸収部 5、熱交換部 11、及び触媒燃焼部 14 に相当するが、本構成に限らず上述した様に硫化水素吸収部 5 を設置しなくても良い。しかし硫化水素のうちの一部は触媒燃焼部 12 の Pt / アルミナ上に残るため、硫化水素吸収部 5 で予め除去することが望ましい。

#### 【0047】

又、本発明の水蒸気改質部の上流に設けられた空気供給部は、本実施の形態 1、2 のバージ用空気供給部 6 に相当する。又、本発明のシフト反応部と一酸化炭素除去部の間に設けられた空気供給部は、本実施の形態 1、2 の CO 選択酸化用空気供給部 8 に相当する。又、本発明の一酸化炭素除去部と燃料電池の間に設けられた空気供給部は、本実施の形態 1、2 のアノードエアブリージング用空気供給部 9 に相当する。本実施の形態 1 では、これらバージ用空気供給部 6、CO 選択酸化用空気供給部 8、アノードエアブリージング用空気供給部 9 から供給される全ての空気の不純物を除去しているが、どれか一箇所から供給される空気の不純物を除去してもよい。しかし、より長時間安定した運転を行うためには供給される全ての空気の不純物を除去した方がより好ましい。

#### 【0048】

又、実施の形態 1 の触媒燃焼部 12 及び硫黄酸化物吸収部 13 は、シフト反応部 2 と熱交換可能に接触設置されているが、シフト反応部 2 に接触設置されずシフト反応部 2 を加熱するために用いた燃焼排ガスと熱交換可能に配置されていても良く、又シフト反応部 2 に限らず CO 選択酸化反応部 3 等に接触設置されていても良く、要するに触媒燃焼部を触媒燃焼に適した温度、硫黄酸化物吸収部を硫黄酸化物を吸収若しくは吸着させるのに適した温度にそれぞれ加熱出来さえすればよい。尚、実施の形態 2 の触媒燃焼部 14 についても同様である。

#### 【実施例】

#### 【0049】

以下、本発明の燃料電池発電システムおよびその運転方法を実施例に基づいてより具体的に説明する。

#### 【0050】

#### (実施例 1)

本実施例 1 では、触媒層電解質接合体（以下 MEA と呼ぶ。）を作成し、この MEA に

ガスと空気を流通させ、空気中の不純物の影響について試験を行った。

#### 【0051】

始めに、MEAの作成方法について以下に述べる。

#### 【0052】

Pt/C触媒に水と旭硝子製のパーフルオロスルホン酸イオノマーエタノール溶液（フレミオン：9 wt %パーフルオロスルホン酸イオノマー）を加え、触媒インクを調製した。尚、フレミオンとカーボンブラックの重量比が1となるようにした。この触媒インクを、Pt 0.3 mg/cm<sup>2</sup> となるように、ドクターブレード法でカーボンペーパーに塗布し、60℃で乾燥させ、カソード側カーボンペーパーを作成した。

#### 【0053】

一方、アノード側カーボンペーパーは、30 wt % Pt - 24 wt % Ru/Cにより Pt 0.3 mg/cm<sup>2</sup> となるように同様の手法で作成した。

#### 【0054】

このように作成した2枚のガス拡散電極層でナフィオン112膜（デュポン社製）をはさみ、130℃でホットプレスし触媒層電解質接合体（MEA）を作成した。

#### 【0055】

作成したMEAを空気、水素を用いて、酸素利用率40%、水素利用率70%、セル温度75℃、カソード露点65℃、アノード露点70℃で、0.2 A/cm<sup>2</sup> で運転させた。このとき、アノードには50 ppm CO - 20 % CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> の模擬ガスと、20 ppmの硫化水素を含む0.0013 Nl/minの空気を混合させて流通した。初期には0.715 Vであったが、1000時間後には0.642 Vまで下がっていた。

#### 【0056】

一方、20 ppmの硫化水素を含む空気を、ゼオライトMS4Aのペレットを充填した硫化水素吸収剤を通して、MEAに流通させた実験を同様にして行った。この結果、1000時間後の電圧は、0.707 Vであり、電圧低下は抑えられた。

#### 【0057】

以上のように、アノードエアブリージングの空気に不純物が存在すると電圧低下が起ることがわかり、不純物除去剤により抑制することができた。

#### 【0058】

##### （実施例2）

1. 5 g/l 相当のRuを担持した直径2 cm、厚さ1 cmのハニカムをCO選択酸化触媒として、0.5 % CO - 20 % CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub> のボンベを用い、露点70℃のガスを作りモデル試験を行った。空気は、O<sub>2</sub> / CO = 1.5 となるように供給したが、この空気に20 ppmのSO<sub>2</sub>を混入させた。GHSVは9300 h<sup>-1</sup> とした。触媒温度150℃で10時間試験し、試験開始直後のCO選択酸化反応部3の出口ガス濃度と比較した。この結果、開始直後のCO濃度は112 ppmであったが、10時間後には、322 ppmまで上昇していた。

#### 【0059】

一方、20 ppmのSO<sub>2</sub>を含む空気を、添着活性炭を充填した硫黄酸化物吸収剤を通して、CO選択酸化触媒に流通させた実験を同様にして行った。この結果、10時間後のCO濃度は121 ppmであり、CO濃度変化は少なかった。

#### 【0060】

以上のように、CO選択酸化触媒に導入する空気に不純物が存在すると特性低下が起ることがわかり、不純物除去剤によりこれを抑制できた。

#### 【0061】

##### （実施例3）

2 wt % Ru / アルミナ触媒ペレット1.3 ccをS/C（スチーム カarbon比）= 3、GHSV 3200 h<sup>-1</sup> でメタンを用いて、640℃で水蒸気改質したところ、転化率は86%となった。その後、室温まで冷却後、20 ppm硫化水素を含む空気を0.25 Nl/minで20 h流通させた。その後、水蒸気改質の特性を同様に測定したところ

、転化率は70%まで低下していた。

【0062】

一方同様な試験において、20ppmの硫化水素を含む空気を、MS4Aのペレットを充填した硫化水素吸収剤を通して、触媒に流通させた。20h流通後、水蒸気改質触媒の特性を測定したところ、転化率は85%であった。

【0063】

以上のように、水蒸気改質触媒のパージ用の空気に不純物が存在すると水蒸気改質触媒が劣化することがわかった。

【0064】

(実施例4)

図3は、実施例4における燃料電池発電システムの構成概略図である。本実施例4の燃料電池発電システムは、実施の形態1の燃料電池発電システムと基本的構成は同じであるが、本実施例4では硫化水素吸収部5が設置されておらず、又実施の形態1より詳しく示している。そのため実施の形態1において示していない点を中心に説明する。

【0065】

図3に示す様に、本実施例4の燃料電池発電システムは、都市ガス13Aを供給する燃料供給部15とを備えている。燃料供給部15の下流側にゼオライト系吸着脱硫部16が設置されており、ゼオライト系吸着脱硫部16の下流に水供給部17が設置されている。この水供給部17の下流には水蒸発部18が設置されている。又、水蒸気改質反応部1は、円柱状であり、水蒸気改質反応の廃熱を利用できる様に、円柱状の水蒸気改質反応部1の外周に水蒸発部18が設置されている。又、水蒸気改質反応部1を加熱するための、オフガスバーナーを有する水蒸気改質反応加熱部19が、水蒸気改質反応部1の中心に設置されている。この水蒸気改質反応加熱部19は、燃料電池4からのアノードオフガスを燃焼させることによって水蒸気改質反応部1の加熱を行う。この配置されたオフガスバーナーの周囲にRu触媒が配置されている。このRu触媒に上方から下方へ水蒸気を含む都市ガスが供給される構成とした。

【0066】

又、水蒸気改質反応部1には0.3LのRu触媒、シフト反応部2に2LのPt/CeZrO<sub>x</sub>触媒、CO選択酸化反応部3には0.2LのRu触媒をそれぞれ充填した。充填した触媒はCO選択酸化触媒にはハニカム触媒を、他の触媒にはペレット状のものをを用いた。

【0067】

上記構成の本実施例4における燃料電池発電システムを用いて以下の実験を行った。

【0068】

燃料供給部15より4Nl/minの都市ガス13Aと、水供給部17よりS/Cが3となるように調節した改質水とをそれぞれ水蒸気改質反応部1に供給した。又、水蒸気改質反応部1内のRu触媒が650℃となるように水蒸気改質反応加熱部19の燃焼量を調節した。燃料電池発電部において直流電力が1.2kWとなるように発電させた。カソード用空気とは別に、アノードエアブリージング用空気、選択酸化用空気、パージ用空気に用いる空気に20ppmのトルエンと20ppmの硫化水素を加えた。この空気をCO選択酸化反応部3周囲の熱交換部11を通過させ、加熱した後、シフト反応部2に接して設置され250℃に保たれたPt/アルミナ触媒からなる触媒燃焼器12を通じ、その後シフト反応部2に接して設置され300℃に保たれたCaOを含む硫黄酸化物吸収部13を通した。この硫黄酸化物吸収部13を通じた空気を、CO選択酸化反応部3、アノード触媒にそれぞれ0.5Nl/min、0.3Nl/min供給した。これを燃料電池発電システムAとした。

【0069】

この燃料電池発電システムAを12時間運転後停止し、停止時には水蒸気改質触媒が200℃まで低下した時点で、20ppmのトルエンと20ppmの硫化水素を含む空気を触媒燃焼部12、硫黄酸化物吸収部13を通じて10Nl/minで10分間流通させ、

冷却させた。12時間後運転させて、12時間運転後停止するDSS (Daily Start-Stop Operation) 運転を行ったところ、3000時間運転後でも安定な運転を行えた。

#### 【0070】

一方、燃料電池発電システムAにおいて、触媒燃焼部12と硫黄酸化物吸収部13の序列を逆にした燃料電池を作成した。同様にDSS運転を行ったところ、上記と比較して燃料電池発電システムの安定性が低下した。

#### 【0071】

さらに、燃料電池発電システムAにおいて、触媒燃焼部12の後に、硫黄酸化物吸収部13を設置せず、数十度まで冷却させて、MS4Aペレットを充填した硫化水素吸収部5を設置した燃料電池を作成した。同様にDSS運転を行ったところ、同様に燃料電池発電システムの安定性が低下した。

#### 【0072】

さらに、燃料電池発電システムAにおいて、触媒燃焼部12、硫黄酸化物吸収部13をなくし、空気をそのまま流通させた燃料電池発電システムBを作成した。用いた空気としては、20ppmのトルエンを加えた空気をアノードエアブリージング、CO選択酸化、パージ用空気に用いた。同様にDSS運転を行ったところ、280h運転を行った時点で、電池電圧が上昇し、発電が困難になった。

#### 【0073】

以上のように、触媒燃焼部と、前記触媒燃焼部の下流に硫黄酸化物の吸着剤もしくは吸収剤を配置することにより、有機硫黄化合物を触媒燃焼で除去でき、かつ供給空気に硫化水素が含まれていた場合でも特に安定した運転を行うことができた。

#### (実施例5)

図4は、本実施例4における燃料電池発電システムの構成概略図である。本実施例4の燃料電池発電システムは、実施例3の燃料電池発電システムの触媒燃焼部12と硫黄酸化物吸収部13の代わりに、実施の形態2で示した硫黄酸化物吸収機能を有している触媒燃焼部14を備えている。これは、燃料電池発電システムAにおいて、触媒燃焼部にPt/BaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を配置したもので、さらに硫黄酸化物吸収部13をなくしたものである。

#### 【0074】

アノードエアブリージング用空気、選択酸化用空気、パージ用空気に用いる空気としては、20ppmのトルエンと20ppmの硫化水素を含むものを用いた。触媒燃焼部14は250℃に保った。12時間後運転させて、12時間運転後停止するDSS運転を行ったところ、3000時間運転後でも安定な運転を行えた。

#### 【0075】

以上のように、貴金属とアルカリ土類金属酸化物を含む燃焼触媒により、供給空気に有機化合物、硫黄化合物を含む場合でも、安定な運転を行うことが出来た。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0076】

本発明の燃料電池発電システムは、安定した動作をより長期間にわたり維持することが可能な効果を有し、例えば家庭用コージェネレーション燃料電池システム等として有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0077】

- 【図1】 本発明にかかる実施の形態1における燃料電池発電システムの概略図
- 【図2】 本発明にかかる実施の形態2における燃料電池発電システムの概略図
- 【図3】 本発明にかかる実施例4における燃料電池発電システムの概略図
- 【図4】 本発明にかかる実施例5における燃料電池発電システムの概略図

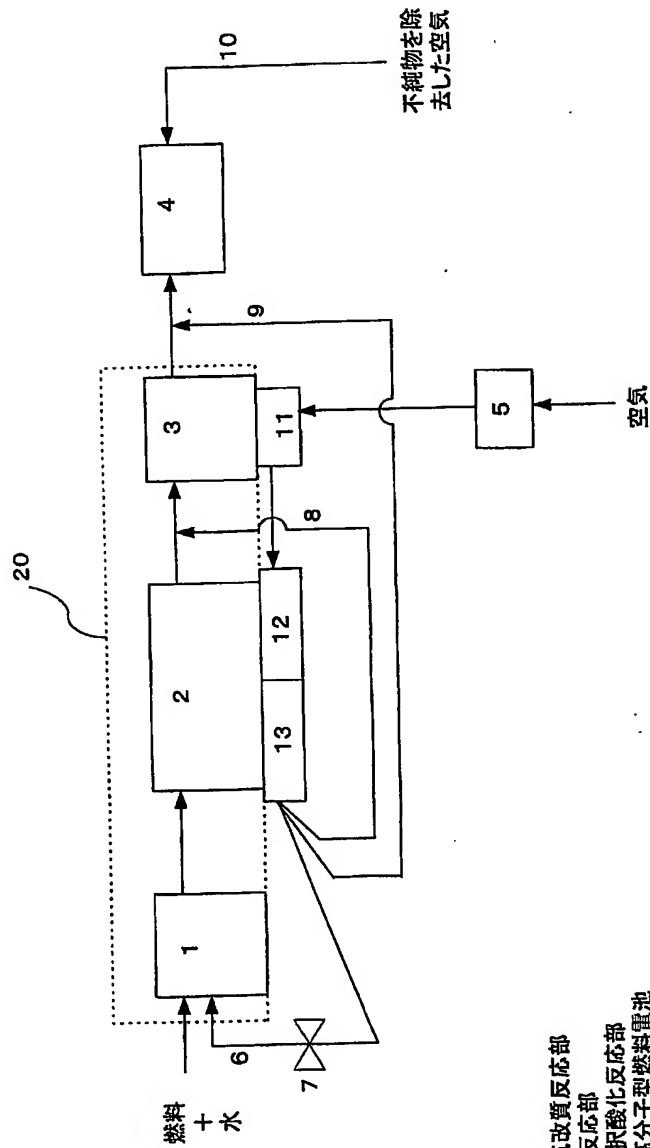
#### 【符号の説明】

#### 【0078】

- 1 水蒸気改質反応部
- 2 シフト反応部
- 3 CO選択酸化反応部
- 4 固体高分子型燃料電池
- 5 硫化水素吸収部
- 6 パージ用空気供給部
- 7 バルブ
- 8 CO選択酸化用空気供給部
- 9 アノードエアープリージング用空気供給部
- 10 カソード用空気供給部
- 11 熱交換部
- 12 触媒燃焼部
- 13 硫黄酸化物吸収部
- 14 触媒燃焼部
- 20 水素生成器

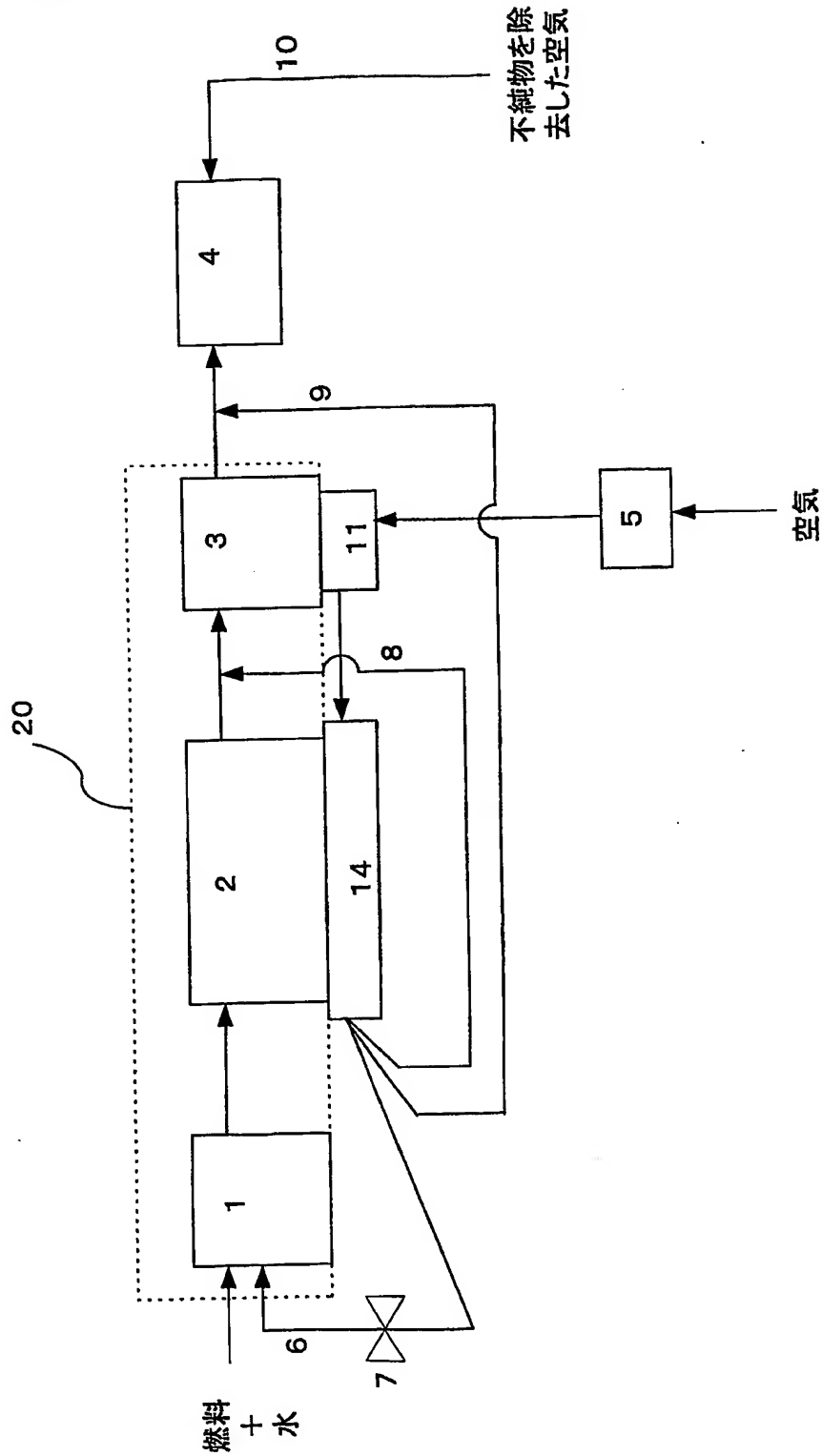
【書類名】 図面

【図1】

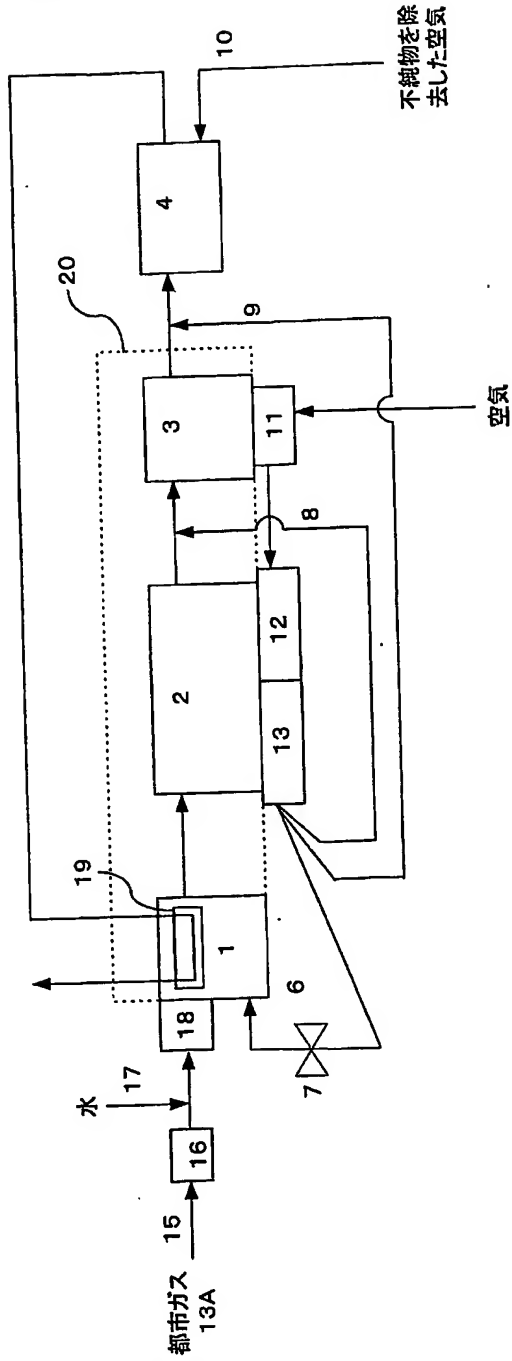


- 1 水蒸気改質反応部
- 2 シフト反応部
- 3 CO選択酸化反応部
- 4 固体高分子型燃料電池
- 5 硫化水素吸収部
- 6 バージ用空気供給部
- 7 バルブ
- 8 CO選択酸化用空気供給部
- 9 アノードエアブリージング用空気供給部
- 10 カソード用空気供給部
- 11 熱交換部
- 12 触媒燃焼部
- 13 硫酸酸化物吸収部
- 20 水素生成器

【図 2】

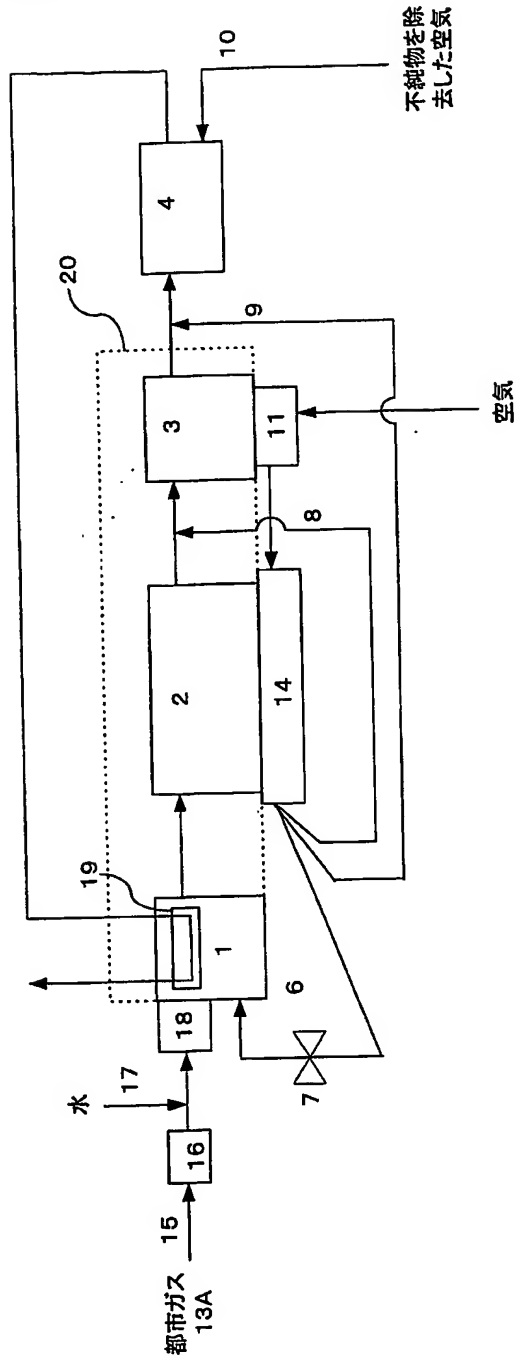


【図3】





【図 4】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 燃料電池システムの停止時のパージ用空気等の中に、不純物が混入した場合、長期間の安定運転ができない。

**【解決手段】** 水素リッチガスを生成する水蒸気改質部 1 と、前記水素リッチガス中の一酸化炭素と水から水素と二酸化炭素を生成するシフト反応部 2 と、シフト反応部 2 にて、除去されなかった前記水素リッチガス中の一酸化炭素をより低減するための一酸化炭素除去部 3 とを有する水素生成器 20 と、水素生成器 20 から供給される前記水素リッチガスと酸化剤ガスによって発電を行う燃料電池 4 と、前記燃料ガスの流通方向を基準として、(1) 水蒸気改質部 1 の上流、又は (2) シフト反応部 2 と一酸化炭素除去部 3 の間、又は (3) 一酸化炭素除去部 3 と燃料電池 4 の間の少なくとも 1 箇所に設けられた、空気を供給する空気供給部 6、8、9 と、前記空気に含まれる不純物を除去する不純物除去手段 12、13 とを備えた燃料電池発電システム。

**【選択図】** 図 1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**